

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06313210
PUBLICATION DATE : 08-11-94

APPLICATION DATE : 28-04-93
APPLICATION NUMBER : 05102503

APPLICANT : MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSHO:KK;

INVENTOR : MAEDA TOSHINAO;

INT.CL. : D01F 6/54 C08L 33/00 D01F 1/10

TITLE : PHOTOCROMIC ACRYLIC FIBER AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To impart excellent photochromism to acrylic fiber without impairing essential function possessed by the acrylic fiber at all by using an organic photochromic compound having excellent characteristics.

CONSTITUTION: The photochromic acrylic fiber consists of an acrylic polymer, an organic photochromic compound and a medium capable of preventing the organic photochromic compound from migrating as essential components 2. The character of the method for producing the photochromic acrylic fiber comprises by uniformly dissolving a mixture consisting essentially of the acrylic polymer, the organic photochromic compound and the medium capable of preventing the organic photochromic compound from migrating in a solvent for spinning and then spinning the resultant solution.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-313210

(43) 公開日 平成6年(1994)11月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/54		A 7199-3B		
C 0 8 L 33/00	L H V	7921-4 J		
D 0 1 F 1/10		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-102503	(71) 出願人	390039583 株式会社松井色素化学工業所 京都府京都市山科区西野離宮町29番地
(22) 出願日	平成5年(1993)4月28日	(72) 発明者	鎌田 和容 京都府京都市山科区西野離宮町29番地 株 式会社松井色素化学工業所技術部内
		(72) 発明者	星川 隆一 京都府京都市山科区西野離宮町29番地 株 式会社松井色素化学工業所技術部内
		(72) 発明者	前田 利尚 京都府京都市山科区西野離宮町29番地 株 式会社松井色素化学工業所技術部内
		(74) 代理人	弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 光可逆変色性アクリル繊維とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた特性を有する有機フォトクロミック化合物を用いて、アクリル繊維が有する本来の機能を何ら損ねることなく、アクリル繊維に優れた光可逆変色性を付与するを主な目的とする。さらに、光可逆変色性アクリル繊維を製造するに適した新規な紡糸方法を提供することにある。

【構成】 1. アクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体を必須成分として含んでなる光可逆変色性アクリル繊維。

2. アクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体を必須とする混合物を紡糸用溶解剤に均一に溶解した後、紡糸することを特徴とする光可逆変色性アクリル繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体を必須成分として含んでなる光可逆変色性アクリル繊維。

【請求項2】 アクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体を必須とする混合物を紡糸用溶解剤に均一に溶解した後、紡糸することを特徴とする光可逆変色性アクリル繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光照射の有無により色彩が可逆的に変化する光可逆変色性アクリル繊維およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】アクリル繊維は、風合が柔軟であること、加工性に優れていること、良好な難燃性を有していること、天然獣毛、毛髪などに類似した光沢を有していることなどの優れた諸特性を備えているので、各種の衣料品；カーテン、カーペットなどのインテリア用品；玩具、寝具などの日用品；その他かつら、ドールヘア用フィラメントなどの種々の商品分野にわたって、幅広く使用されている。

【0003】これらの商品分野では、近時種々の付加価値を高める努力がなされており、特に色彩効果が重要視される分野において、その傾向が顕著となってきている。

【0004】例えば、光照射の有無により可逆的に色彩が変化するという新たな特性を備えたアクリル繊維が実現すれば、その応用範囲は測り知れないものがある。

【0005】このような状況下に、光照射の有無により可逆的に色彩が変化する各種のフォトクロミック物質を用いて、アクリル繊維を着色する種々の試みがなされている。特に、有機フォトクロミック化合物は、種類および色種が豊富であり、光応答性が良好で且つ発色時の濃度が高く、際立って顕著な可逆的変色現象を示すので、アクリル繊維の着色材料として有用であると期待されている。

【0006】しかるに、このような有機フォトクロミック化合物を用いて、優れた商品価値を有する実用的なアクリル繊維を得たという報告は未だない。その理由の一つに、これらの有機フォトクロミック化合物がアクリル繊維に染着するという事実が挙げられる。この染着機構においては、通常のカチオン性染料類がアクリル繊維に染着する際に見られる様な一種の造塩結合が、有機フォトクロミック化合物とアクリル繊維の間でも生じているものと推定される。しかしながら、一旦両者の間にこのような結合が生じてしまうと、有機フォトクロミック化合物からその本来のフォトクロミック特性が失われ、光照

射の有無にかかわらず、アクリル繊維は、発色したままの状態となる。この様な理由から、これらの有機フォトクロミック化合物をアクリル系重合体とともに紡糸用溶解剤に溶解し、紡糸するという、いわゆる「原液着色方法」を採用することはできない。

【0007】一方、上記の欠点を解消するために、有機フォトクロミック化合物をマイクロカプセルに内包して、アクリル繊維を原液着色する方法も、試みられているが、この方法では繊維連続状態中に極めて巨大な異物（マイクロカプセル）が存在することになるので、紡糸時に糸切れ現象が多発して、やはり実用化することはできない。

【0008】従って、現在のところ、これらの有機フォトクロミック化合物をアクリル繊維に適用する方法としては、このような化合物を直接或いはマイクロカプセル化して各種インク類、塗料類などに配合し、アクリル繊維表面に吹付けたり、フローコートしたり、浸漬したりするなど、極めて限定された方法が採用されているに過ぎない。しかしながら、これらの方法により得られたアクリル繊維においては、インキの付着が繊維の表面のみに止って、十分な着色濃度が得られないこと、物理的に付着したインキ被膜が剥離しやすいこと、さらにアクリル繊維本来の優れた風合が損なわれることなどの難点があり、商品価値の低い製品となったり、商品化が困難であったりする。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的とするところは、優れた特性を有する有機フォトクロミック化合物を用いて、アクリル繊維が有する本来の機能を何ら損ねることなく、アクリル繊維に優れた光可逆変色性を付与することにある。

【0010】本発明の別の目的は、このようなアクリル繊維を製造するに適した新規な紡糸方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な従来技術の問題点に鑑みて研究を重ねた結果、アクリル繊維に対する有機フォトクロミック化合物の染着を防止し得る媒体（本明細書においては、以下この媒体を有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体或いは単に移染防止媒体という）を使用する場合には、上記の目的を達成し得ることを見出した。

【0012】即ち、本発明は、アクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体を必須成分として含んでなる光可逆変色性アクリル繊維を提供するものである。

【0013】このような構成を有する本発明のアクリル繊維によれば、アクリル繊維を有機フォトクロミック化合物で直接着色することが可能となり、光可逆変色性を備えたアクリル繊維がはじめて得られるに至った。

【0014】本発明の光可逆変色性アクリル繊維は、アクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体を必須成分とする混合物を紡糸用溶解剤に均一に溶解した後、湿式または乾式紡糸することによって製造することができる。

【0015】従って、本発明によれば、有機フォトクロミック化合物をマイクロカプセル内包微粒子として用いる場合とは異なって、紡糸時の糸切れ現象は全く生じない。また、各種インク類、塗料類などを用いる場合と異なって、アクリル繊維が本来的に有する優れた諸特性を阻害することもない。通常の染料類を用いて行なう場合と同様に、有機フォトクロミック化合物を用いて、アクリル繊維の理想的な着色方法であるとされている原液着色方法を実施し得るにいたったことは、単に従来技術が有していた問題点を解決したというだけではなく、新たな産業上の利用可能性を提供するものであり、その利益は多大である。

【0016】本発明において使用するアクリル系重合体は、公知のアクリル繊維の製造に使用するものをそのまま使用することができる。即ち、モノマー成分としてアクリロニトリルを85重量%以上含むアクリル繊維（ポリアクリロニトリル）のみならず、アクリロニトリル含有量がそれ未満であるアクリル系繊維（モダクリル）なども含まれる。後者の例として、より具体的には、アクリロニトリル30～70%塩化ビニルおよび/または塩化ビニリデン30～70%からなるモノマー成分に、これらと共に重合可能なアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの（メタ）アクリル酸誘導体；スチレンスルホン酸ソーダ、エチレンスルホン酸ソーダ、プロパンスルホン酸ソーダなどのスルホン酸塩基を有するモノマー；酢酸ビニル、スチレンなどのビニル単量体などの1種以上のモノマーを10%程度まで含む重合体が一般的である。

【0017】本発明で用いられる有機フォトクロミック化合物は、特に限定されず、例えば、アゾベンゼン系化合物、チオインジゴ系化合物、ジチゾン金属錯体、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ジヒドロピレン系化合物、スピロチオピラン系化合物、ベンゾピラン系化合物、ナフトピラン系化合物、トリフェニルメタン系化合物、ピオロゲン系化合物など任意のものが使用できる。これらの中でも、光応答性が良好で、発色時の濃度が高く、反復利用性に優れたスピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、ナフトピラン系化合物、フルギド系化合物などがより好ましい。これらの有機フォトクロミック化合物は、単独で或いは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0018】有機フォトクロミック化合物としては、より具体的には、下記のものが例示される。

【0019】1, 3, 3-トリメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'- (3H) ナフト (2, 1-b) (1,

4)-オキサジン〕

5-メトキシ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'- (3H) ナフト (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン〕

5-クロル-1-ブチル-3, 3-ジメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'- (3H) ナフト (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン〕

1, 3, 3, 5-テトラメチル-9'-エトキシスピロ〔インドリノ-2, 3'- (3H) ナフト (2, 1-b) (1, 4)-オキサジン〕

1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-6'- (1-ピペリジニル)-スピロ〔2H-インドール-2, 3'- (3H) ナフト (2, 1-b) (1, 4) オキサジン〕

6'- (2, 3-ジヒドロ-1H-インドール-1-イル)-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'- (3H) ナフト (2, 1-b) (1, 4) オキサジン〕

1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'- (3H) ピリド (3, 2-5) (1, 4)-ベンゾオキサジン〕

1, 3, 3-トリメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'- (3H) ナフト (2, 1-b) ピラン〕

3, 3-ジメチル-3H-ナフト (2, 1-b) ピラン
3, 3-ジフェニル-3H-ナフト (2, 1-b) ピラン

スピロ〔2H-ナフト (1, 2-b) ピラン-2, 2'-トリシクロ (3, 3, 1, 13, 7) デカン〕

2, 5-ジメチルフルリ-トリメチルフルギド

2, 5-ジメチル-4-ニトロフルリ-トリメチルフルギド

本発明で用いる有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体は、前記のアクリル系重合体に相溶し、後述の紡糸用溶解剤に溶解し、且つ有機フォトクロミック化合物に対してアクリル系重合体よりも良溶媒であるものをいう。

【0020】アクリル系重合体に対して相溶性を示さない媒体は、紡糸時にアクリル繊維中に十分に取込まれないし、仮に取り込まれたとしても、紡糸後経日的に繊維からブリードして、所期の効果を示さなくなる。また、紡糸用溶解剤に十分溶解しないものは、紡糸時の糸切れの原因ともなる。

【0021】本発明で使用する移染防止媒体は、有機フォトクロミック化合物に対してアクリル系重合体よりも良溶媒であることが特に重要である。即ち、有機フォトクロミック化合物に対して良溶媒であるからこそ、有機フォトクロミック化合物がアクリル系重合体に染着もしくは移染することを防止する作用を発揮するのである。移染防止媒体は、紡糸後のアクリル繊維中において、アクリル系重合体により構成されるマトリックス構造類似

の連続層中に均一に分散された微小不連続層として存在しているものと考えられ、この不連続層中に有機フォトクロミック化合物が担持されるので、アクリル繊維への染着もしくは移染現象を防止するものと推測される。

【0022】また、アクリル繊維中の本発明の移染防止媒体からなる微小不連続層中に存する有機フォトクロミック化合物は、それが染着することなく存在できる他の重合体中、例えばポリブチラール、ポリカーボネート或いはポリアクリル酸エステル樹脂中に存する場合に比して、或いはさらに驚くべきことには、移染防止媒体中のみに存する場合に比して、耐光性が大幅に向上する。これらの有機フォトクロミック化合物は、長時間の連続した光照射や、繰り返して断続される光照射により、分解などの劣化を受けることが知られているが、本発明の様に構成することにより、この劣化現象が著しく抑制される。この様な有機フォトクロミック化合物の分解抑制は、全く予想されなかった大きな効果の1つである。

【0023】有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体としては、沸点150℃以上のアルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類、チオール類、スルフィド類、フェノール類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、ポリオレフィンワックス類、アルデヒド類、ニトリル類、アミン類、アゾメチン類、酸アミド類、カルボン酸類、ヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類、トリアゾール類、(メタ)アクリル酸エステル樹脂オリゴマー類、エポキシ樹脂オリゴマー、フェノール樹脂オリゴマー、ポリエステル型可塑剤、金属石ケン類などを挙げることができる。移染防止媒体の沸点を150℃以上と規定するのは、紡糸後の加熱延伸処理過程において、繊維外へ揮散するのを防ぐためである。これらの移染防止媒体は、単独で或いは2種以上を組合わせて使用することができる。

【0024】移染防止媒体としては、より具体的に下記の様なものが例示される；-ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、グリセリン、ソルビトール、ラウリルステアレート、ベンジルパルミテート、ステアリルベンゾエート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルアジペート、トリブチルシトレート、トリブチルホスフェート、ジフェニルエーテル、ジステアリルケトン、アセトフェノン、ベンジルメルカプタン、ジラウリル-3,3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)、ノニルフェノール、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン、オクチルナフタレン、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、カプリルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ペヘノニトリル、ナフチルステアリン酸ニトリル、ステアリルアミン、ジステアリルアミン、ベンジリ

デンアニリン、ベンジリデンステアリルアミン、p-イソプロピルベンジリデンアニリン、ステアリン酸アミド、ナフトエ酸アミド、ステアリン酸、安息香酸、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ポリ〔(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ〕ヘキサメチレン(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ〕1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)-8'-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,3,8-トリアザスピロ(4,5)ウンデカン-2,4-ジオン、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル-トリデシル-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシルアシッドの混合テトラエステル、テトラ(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)-ブタンテトラカルボキシレート、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4,4'-メチレンビス-(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、メチルアクリレート-エチルアクリレート-2-エチルヘキシルアクリレートコオリゴマー(分子量約50,000)、メチルアクリレート-エチルメタクリレート-ブチルメタクリレートコオリゴマー(分子量約10,000)、メチルアクリレート-エチルメタクリレート-アクリロニトリルコオリゴマー(分子量約8,000)、レゾール樹脂コオリゴマー(分子量約1,000)、ノボラック樹脂コオリゴマー(分子量約500)、アジピン酸-プロピレングリコール系縮合物(分子量約2,000)、アジピン酸-1,3-ブチレングリコール系縮合物(分子量約5,000)、ジンクステアレート、アルミニウムトリステアレート、ニッケルジステアレート、ニッケルシブチル-ジチオカルバメート、〔2,2'-チオビス(4-*t*-オクチルフェノレート)-2-エチルヘキシルアミン-ニッケル(II)など。

【0025】アクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体の配合比率は、特に限定されるものではないが、通常アクリル系重合体100重量部に対し、有機フォトクロミック化合物0.01~10重量部(好ましくは0.1

～5重量部)と移染防止媒体0.1～30重量部(好ましくは0.5～10重量部)程度配合することが好ましい。特に好ましくは、上記の量的範囲内で、有機フォトクロミック化合物に対して移染防止媒体を2重量倍以上用いるのが良い。有機フォトクロミック化合物の種類にもよるが、有機フォトクロミック化合物の配合量が0.01重量部未満の場合には、十分な光可逆変色性が得られないことがあるのに対し、有機フォトクロミック化合物と移染防止媒体との配合量が40重量部を上回る場合には、糸糸後経日的にブリードを起こしたり、糸切れを

起こしたりすることがある。
【0026】上記の3成分混合物を均一に溶解して紡糸用原液とする溶解剤としては、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶剤；チオシアン酸塩水溶液、硝酸水溶液、塩化亜鉛水溶液などの各種水溶液が挙げられる。しかしながら、有機フォトクロミック化合物および移染防止媒体の溶解性を考慮すれば、極性有機溶剤を用いることが好ましい。紡糸用原液中の3成分混合物の濃度は、特に限定されるものではないが、通常5～50%

程度の範囲内にある。
【0027】なお、紡糸用原液には、糸糸後の光可逆変色性アクリル繊維の諸特性を損なわない範囲内で、公知の染料、蛍光染料、紫外線発光型色素、蛍光増白剤、顔料、蛍光顔料、蓄光顔料、メタリック光沢顔料、体質顔料、サーモクロミック着色剤などの他の着色剤；紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水剤、難燃剤、ダル化剤、艶消剤、架橋剤、香料、防虫剤、忌避剤、防腐剤などを添加することができる。

【0028】本発明の光可逆変色性アクリル繊維は、以下の様にして製造される。まず、上述の紡糸用溶解剤にアクリル系重合体、有機フォトクロミック化合物および有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体ならびに、必要に応じてその他の添加剤を均一に溶解分散させて溶液を調製した後、必要ならばフィルタープレス、キャンドルフィルターなどの公知の濾過手段により、ゲル状物、ごみなどを濾過除去する。次いで、得られた紡糸原液を紡糸口金から紡糸浴中(水または紡糸用溶解剤の希薄溶液)或いは熱風中に吐出させ、糸条に形成した後、洗浄乾燥して残留溶解剤を除去し、100℃以上(通常120℃前後)で2～10倍に延伸し、さらに糸を固定化する為に、140℃～160℃前後で熱処理する。さらに必要ならば、クリンパーにより捲縮を付与したり、或いはステーブルとするものは、所定の長さに切断すれば良い。

【0029】

【発明の効果】本発明による光可逆変色性アクリル繊維は、アクリル系重合体および有機フォトクロミック化合物の他に、有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体を必須成分として含んでいるので、下記の様な顕著な効

果を奏することができる。

【0030】(a)有機フォトクロミック化合物がアクリル系重合体へ染着もしくは移染することが防止できる。

【0031】(b)光可逆変色性アクリル繊維の製造に際し、従来からアクリル繊維の理想的な着色方法として知られている原液着色方法を採用することが可能となったので、アクリル繊維が本来有する優れた特性を何ら損ねるとなく、光可逆変色性を付与することができる。

【0032】(c)本発明により発現される光可逆変色性は、発色時の濃度が高く、光照射を断続的に繰り返しても全く劣化することがない。

【0033】(d)従って、本発明による光可逆変色性アクリル繊維は、各種の衣料製品；カーテン、カーペットなどのインテリア用品；玩具、寝具などの日常品；かつら、ドールヘア用フィラメントなどの従来からアクリル繊維が用いられてきたあらゆる利用分野に適用可能であり、特に色彩の変化自体が商品価値を高める用途或いは色彩の変化により物理的状態の変動を察知する必要がある分野での資材などに好適に用いられる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。いうまでもなく、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0035】なお、以下において、「重量部」を単に「部」と記す。

【0036】実施例1

アクリロニトリル48部、塩化ビニル51部、スチレンスルホン酸1部からなる重合体をアセトン300部に溶解し、重合体濃度25%のポリマー溶液を調製した。次いで、該溶液に有機フォトクロミック化合物として、1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-6'- π - π -(1-ピペリジニル)-ススピロ[2H-インドール-2,3'-[3H]ナフト[2,1-b][1,4]オキサジン0.5部、有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体としてビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート3部を添加し、紡糸原液を調製した。

【0037】得られた紡糸原液を孔径0.18mm、孔数200ホールの紡糸口金から25℃の20%アセトン水溶液中に吐出して繊維を形成させ、50℃で水洗し、120℃で乾燥して残留アセトンを完全に除き、さらに120℃で5倍に延伸処理を行なった後、150℃×5分間緊張処理を行ない、単繊維15デニールの光可逆変色性アクリル繊維を得た。

【0038】得られたアクリル繊維は、日光が当たらない室内では無色であったが、日光下および紫外線照射下では濃厚な紫色を呈し、またこの現象は、可逆的に反復させることができた。また、この光可逆変色性アクリル繊維は、その風合、感触などの点では、通常のアクリル繊

維と何ら変わりなく、極めて良好なものであり、耐摩擦性、耐洗濯性などにも、非常に優れていた。

【0039】この光可逆変色性アクリル繊維の諸物性は以下の通りであった。

【0040】強度……3.2g/d

伸度……35%

ヤング率……470kg/mm²

なお、上記の物性は、以下の様にして測定した。

【0041】強度および伸度は、上下に繊維の端をつかむチャックを備えた自記タイプの定速伸長型引張試験機を用いて、所定の長さ(30cm)の試料をチャックにより保持した後、荷重をかけながら引張り、試料が切断した時の荷重と伸びとを測定することにより、求めた。

【0042】ヤング率は、上記と同じ試験機を用いて、同様の引張試験を行ない、応力-伸び曲線を描き、原点の近くで伸長変化に対する応力変化の最大点(接線角の最大点)を求め、その時のデニール当たりの応力を試料の当初の長さに対する伸びの割合で除することにより求

めた。

【0043】更に、該繊維の光可逆変色特性を調べたところ、光照射の有無を1000回繰り返した後においても、当初の可逆変色特性と変わりなかった。

【0044】実施例2~10

実施例1で用いた有機フォトクロミック化合物0.5部と有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体3部に代えて表1に記したものを使用する以外は実施例1と同様にして、本発明による光可逆変色性アクリル繊維を得た。

【0045】得られた繊維は、実施例1のものと同様の良好な風合および感触を有しており、耐摩擦性、耐洗濯性などにも優れていた。また、光可逆変色特性においても、実施例1のものと同様の性能を有していた。

【0046】表1に得られた各繊維の物性と、光を照射して発色した際の色相をまとめて示す。

【0047】

【表1】

表 1

実施例 No.	有機フォトクロミック化合物	有機フォトクロミック化合物用 移染防止媒体	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)	色 相
2	1, 3, 3-トリメチルスピロ【インドリノ-2, 3'-(3H)ナフト(2, 1-b)(1, 4)-オキサジン】 0.1部	4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジ- t-ブチルフェノール) 2部	3.3	36	471	青 色
3	3, 3-ジメチル-3H-ナフト(2, 1-b)ピラン 0.5部	エチルアクリレート-ブチルアクリレート コオリゴマー(分子量:2万) 3部	3.2	35	470	黄 色
4	2, 5-ジメチル-4-ニトロフルリ -トリメチルフルギド 0.5部	ジステアリルケトン 3部	3.2	35	470	赤 色
5	6'-(2, 3-ジヒドロ-1H- インドール-1-イル)-1, 3- ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル -スピロ【2H-インドール-2, 3'-(3H)ナフト(2, 1-b) 【1, 4】オキサジン】 0.5部	ジオクチルフタレート 2.5部 ステアリルアルコール 2部	3.1	34	469	青 色
6	3, 3-ジフェニル-3H-ナフト (2, 1-b)ピラン 1部	エチルアクリレート-ブチルアクリレ ート-アクリロニトリルコオリゴマー (分子量:5万) 3部 ノニルフェノール 3部	3.1	34	465	黄 色

【0048】

40 【表2】

表 1 つづき

実施例 No.	有機フォトクロミック化合物	有機フォトクロミック化合物用 移染防止媒体	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)	色 相
7	1, 3, 3-トリメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'-(3H)ナフト(2, 1-b)(1, 4)-オキサジン〕 0.1部 3, 3-ジメチル-3H-ナフト(2, 1-b)ピラン 0.1部	テトラ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)ブタンテトラカルボキシレート 0.7部 メチルメタクリレート-エチルメタクリレートコオリゴマー(分子量:5万) 0.7部 ジイソニルアジペート 1部	3.1	34	468	緑 色
8	5-メトキシ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'-(3H)ナフト(2, 1-b)(1, 4)-オキサジン〕 0.1部	エチレングリコールモノエチルエーテル 1部 ポリエチレンワックス 1部 ジクステアレート 1部 ジオクチルフタレート 5部	3.3	37	472	青 色
9	1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'-(3H)ピリド(3, 2-5)(1, 4)ベンゾオキサジン〕 0.3部	ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート 2部 ジイソニルアジペート 1部	3.2	35	470	青紫色
10	2, 5-ジメチルフルイトリメチルフルギド 2部	ジフェニルエーテル 0.5部 トリブチルフォスフェート 5部 オクチルナフタレン 0.5部	3.1	33	468	黄 色

【0049】実施例11

実施例1と同様にして得たポリマー溶液に、有機フォトクロミック化合物として1, 3, 3-トリメチルスピロ〔インドリノ-2, 3'-(3H)ナフト(2, 1-b)(1, 4)-オキサジン〕0.2部、有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体としてテトラ(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)ブタンテトラカルボキシレート2部およびメチルアクリレート-エチルアクリレート-酢酸ビニルコオリゴマー(分子量約10, 000)、ならびに通常の黄色着色剤であるカチロンエローSGLリキッドタイプ(保土谷化学工業(株)製)0.5部を添加し、分散混合させて紡糸原液を調製した。

【0050】次いで、紡糸口金として孔径0.10mm、孔数500ホールの紡糸口金を用いる以外は実施例1と同様の方法にて、上記紡糸原液を用いて単繊維3デニールの光可逆変色性アクリル繊維を得た後、繊維をバールカッティングマシンにより長さ1.5mmに切断して、植毛用の短繊維とした。

【0051】次いで、ポリウレタン発泡体/ポリエステル織物のラミネートシートのスポンジの全面に、ポリアクリル酸エステルエマルジョン(商標“ナクリック2260J”、カネボーエヌエスシー(株)製)75部、ポリアクリル酸系増粘剤(商標“ヨドゾールKA-10”、カネボーエヌエスシー(株)製)3部、アンモニア水2部およびウレタン系架橋剤(商標“マツミンフィクサーF”、(株)松井色素化学工業所製)5部からなるインキをナイフコーターにて150g/m²の割合で塗付した後、上記で得た短繊維を静電植毛し、150℃

で5分間熱処理し、光可逆変色性植毛シートを得た。

【0052】得られた植毛シートは、日光のあたらない室内では黄色であったが、日光下および紫外線照射下では緑色へと変色し、このような変化は何度でも繰り返すことができた。

【0053】また、得られた植毛シートは、有機フォトクロミック化合物により原液着色(直接練込み)された短繊維を使用している為、色彩が濃厚で、同時に種々の物性、特に耐摩擦性および耐洗濯性に優れていた。

【0054】なお、得られた植毛シートを縫製して、例えば動物のぬいぐるみなどに加工して用いる場合には、日光などの光の照射により可逆的に変色するので、幼児に多大の興味をおこさせるユニークな玩具となる。

【0055】実施例12

実施例11と同様にして紡糸原液を調製した後、実施例1と同様にして単繊維15デニールの光可逆変色性アクリル繊維を製造した。

【0056】次いで、得られたアクリル繊維10本を一束として常法に従ってカールをかけ、適当な長さに裁断し、塩化ビニル系プラスチックのスラッシュ成形で得られたスラッシュ人形の頭部にマシンで順次縫い合わせていき、人形のヘアーを形成した。

【0057】この人形のヘアーは、日光のあたらない室内では黄色であったが、日光下および紫外線照射下では緑色へと変色し、このような変化は何度でも繰り返すことができた。

【0058】比較例1

有機フォトクロミック化合物用移染防止媒体3部を用いない以外は実施例1と同様にしてアクリル繊維を得た。

(8)

特開平6-313210

13

14

【0059】得られたアクリル繊維は、光照射の有無にかかわらず常に紫色を呈し、光可逆変色性を全く示さな

かった。